

**PACKAGED PORTIONS OF DETERGENT**

**Patent number:** WO0140432  
**Publication date:** 2001-06-07  
**Inventor:** HOLDERBAUM THOMAS (DE); LARSON BERND (DE);  
RAEHSE WILFRIED (DE)  
**Applicant:** HOLDERBAUM THOMAS (DE); HENKEL KGAA (DE);  
LARSON BERND (DE); RAEHSE WILFRIED (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C11D17/04; C11D17/00  
- **european:** C11D17/04B2, C11D17/00H8T, C11D17/00D  
**Application number:** WO2000EP11627 20001122  
**Priority number(s):** DE19991057737 19991201

**Also published as:**

DE19957737 (A1)

**Cited documents:**

CA676777  
WO9201037  
US3186869  
WO9404656  
US4973416  
more >>

**Abstract of WO0140432**

The invention relates to a portion of detergent, comprising at least one detergent surfactant and one or more coatings which partially or completely surround the at least one detergent surfactant. Said coatings consist of at least one water-soluble polymer material that can interact with the one or more components of the detergent surfactant(s), said component(s) being surrounded by a cover material which fully encloses the same and which is compatible with the component(s) and with the polymer material of the coating. The invention also relates to a method for producing a portion of detergent of this type and to a washing method and cleaning method using the same.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/40432 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C11D 17/04**,  
17/00

[DE/DE]; Bahlenst. 168, 40589 Düsseldorf (DE).  
**HOLDERBAUM, Thomas** [DE/DE]; Holbeinstr. 11,  
40789 Monheim (DE). **LARSON, Bernd** [DE/DE]; Im  
Tenholt 64, 41812 Erkelenz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/11627**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. November 2000 (22.11.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ,  
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,  
UA, US, ZA.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 57 737.4 1. Dezember 1999 (01.12.1999) **DE**

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

Veröffentlicht:

— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **RÄHSE, Wilfried**

(54) Title: **PACKAGED PORTIONS OF DETERGENT**

(54) Bezeichnung: **VERPACKTE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL-PORTIONEN**

(57) Abstract: The invention relates to a portion of detergent, comprising at least one detergent surfactant and one or more coatings which partially or completely surround the at least one detergent surfactant. Said coatings consist of at least one water-soluble polymer material that can interact with the one or more components of the detergent surfactant(s), said component(s) being surrounded by a cover material which fully encloses the same and which is compatible with the component(s) and with the polymer material of the coating. The invention also relates to a method for producing a portion of detergent of this type and to a washing method and cleaning method using the same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material, das mit einer oder mehreren Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung(en) in Wechselwirkung treten kann, worin die Komponente(n) von einem diese vollständig einschließenden Hüllmaterial umgeben ist/sind, das sowohl mit der/den Komponente(n) als auch mit dem Polymer-Material der Umfassung kompatibel ist. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion sowie ein Waschverfahren und ein Reinigungsverfahren unter deren Verwendung.

WO 01/40432 A1

### **„Verpackte Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen“**

Die vorliegende Erfindung betrifft verpackte Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen. Insbesondere betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel-Zubereitungen, die in Form gebrauchsfertiger Portionen für einen Wasch- und/oder Reinigungsgang verpackt sind, ohne daß nachteilige Wechselwirkungen zwischen dem Material der Umfassung der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion und einem oder mehreren von deren Inhaltsstoffen zu erwarten sind.

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Wasch- oder Reinigungsmittelformulierungen, die dem Verbraucher in Form sprühgetrockneter oder granulierter Pulverprodukte oder alternativ als flüssige Produkte zur Verfügung gestellt werden. Diese werden vom Verbraucher mittels mitgelieferter Normgefäße in die entsprechenden Einfüllbehälter von Wasch- oder Spülmaschinen oder – insbesondere beim Waschen von Wäsche – in mitgelieferte wasserdurchlässige und damit vom Wasser durchspülbare Gefäße, die der Wäsche beigegeben werden, dosiert. Der Dosiervorgang wird mitunter als lästig empfunden.

Um das Dosieren von Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen zu erleichtern, wurden Formulierungen entwickelt, die in Form gebrauchsfertiger Portionen eines Wasch- oder Reinigungsmittels verpackt sind, die exakt für einen Wasch- oder Reinigungsgang reichen. Derartige Portionen können sowohl feste als auch flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen sein. Derartige feste Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen können in Form von Pulvern oder von (beispielsweise durch Verpressen erhaltenen) Formkörpern wie Tabletten, Blöcken, Briketts oder Ringen o.ä. vorliegen.

Zum Schutz der in den Formulierungen enthaltenen Inhaltsstoffe der Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen vor Feuchtigkeit in üblicherweise naturgemäß nicht trocken gehaltener Umgebung, aber auch zum Schutz des Verbrauchers vor den Inhaltsstoffen der Formulierung, insbesondere zum Schutz von im Gebrauch mit derartigen Formulie-

rungen ungeübten Verbrauchern, wurden Einzeldosis-Mengen von Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierungen mit einer Verpackung oder Umhüllung versehen. Diese konnte nach dem Stand der Technik aus Kunststoff-Folien bestehen, deren Eigenschaften gemäß den Erfordernissen steuerbar waren.

Fortschrittliche Verpackungen und Umhüllungen, insbesondere Kunststoff-Folien, die die obigen Zwecke erfüllten, waren bereits im Stand der Technik wasserlöslich. Der Verbraucher konnte damit die Portionspackung sofort in den Wasch- oder Reinigungsgang geben oder in einen Eimer oder in ein Wasch- oder Spülbecken werfen, ohne die Verpackung aufreißen und deren Inhalt an geeigneter Stelle hinterlegen oder hinschütten zu müssen. Die Verpackung oder Umhüllung löste sich dann im Verlauf des Wasch- oder Reinigungsgangs oder während des Handwasch-, Putz- oder Spülvorgangs auf und brachte dadurch den Inhalt mit dem wäßrigen Medium, also der Flotte, in Kontakt.

So offenbart die DE-OS 11 30 547 (Procter & Gamble) Verpackungen aus wasserlöslichen Folien aus Polyvinylalkohol, die mit nicht-flüssigen, synthetischen Waschmitteln gefüllt sind.

Eine Einzeldosis eines Wasch- oder Bleichmittels in einem Beutel, der eine Naht oder mehrere Nähte aus wasserempfindlichem Material aufweist, wird in der Druckschrift EP-A 0 143 476 (Akzo N.V.) beschrieben. Als wasserempfindliches Nahtmaterial dient eine Mischung aus einem anionischen und/oder nicht-ionischen wasserbindenden Polymer und einem kationischen Klebermaterial.

Die Druckschrift EP-A 0 158 464 (Clorox) beschreibt Niedrigtemperatur-Waschmittel, die in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie verpackt sein können.

Weiter offenbart die ältere Patentanmeldung DE 198 31 703 eine portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie, insbesondere einem Beutel aus (gegebenenfalls acetalisiertem) Polyvinylalkohol (PVAL), worin mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung Teilchengrößen  $> 800 \mu\text{m}$  aufweisen.

Bestimmte Komponenten waschaktiver Zubereitungen in Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zeigen jedoch eine Inkompatibilität mit den bevorzugterweise eingesetzten wasserlöslichen Polymer-Materialien der Umfassung der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen. Derartige Komponenten enthalten funktionelle Gruppen, die mit den funktionellen Gruppen der wasserlöslichen Umfassungs-Polymere reagieren. So reagieren Borate, halogenierte Verbindungen, Aldehyd- oder Keto-Gruppen aufweisende Verbindungen (wie beispielsweise Parfümöle), starke Alkalien oder Säuren mit den OH-Gruppen und teilweise auch mit den Acetat-Gruppen von Polyvinylalkohol (PVAL), der bevorzugt als Polymermaterial der Umfassungen verwendet wird. Die Folge ist, daß das Polymer-Material der Umfassung bereits nach kurzer Zeit seine Eigenschaften in unannehmbare Weise ändert, beispielsweise trüb und/oder gar spröde wird und damit die ihm zuge-dachte Funktion nicht mehr erfüllt.

Die vorliegende Erfindung hatte die Aufgabe, die sich aus derartigen Inkompatibilitäten ergebenden Nachteile zu beseitigen und eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion bereitzustellen, deren Umfassung nicht in nachteiliger Weise mit Komponenten der von der Umfassung umgebenen waschaktiven Zubereitung(en) wechselwirkt. Insbesondere sollten Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen bereitgestellt werden, deren Umfassung(en) dadurch nicht mit kritischen Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en) reagieren, daß letztere mit einer Verkapselung umgeben oder mit einem Coating versehen werden, die/das eine Wechselwirkung zwischen reaktiven Gruppen der jeweiligen Komponente(n) und den reaktiven Gruppen der Umfassung(en) für eine Zeit zwischen Herstellung bzw. Abfüllung und Gebrauch verhindert.

Sperrschichten um Teilchen der stark alkalischen Komponente eines Detergens-Systems, die mit wasserlöslichen Polymerfilmen der Verpackung möglicherweise in Wechselwirkung treten können, sind in der Druckschrift EP-B 0 537 256 (Ecolab, Inc.) offenbart. Gemäß der Lehre dieser Druckschrift werden beispielsweise Alkalimetallhydroxide oder Alkalimetall-Silicate mit einer wasserlöslichen Sperrschicht aus einem mikropartikulären, bevorzugt aus einem anorganischen Pulver umgeben. Beispiele für das anorganische Pulvermaterial sind Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat-Hydroxid, tribasisches Magnesiumphosphat und Magnesiumpyrophosphat. Die Pulver-Sperrschicht kann dabei auf der Oberfläche aller Teilchen des Detergens-

Systems aufgebracht sein oder nur auf der Oberfläche der Teilchen, deren Kontakt mit dem Polymerfilm der Verpackung zu einer unerwünschten Wechselwirkung führt.

Demgegenüber betrifft die vorliegende Erfindung eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material, das mit einer oder mehreren Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung(en) in Wechselwirkung treten kann, worin die Komponente(n) von einem diese vollständig einschließenden Hüllmaterial umgeben ist/sind, das sowohl mit der/den Komponente(n) als auch mit dem Polymer-Material der Umfassung kompatibel ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material, worin man wenigstens eine oder mehrere Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en), mit denen das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) in Wechselwirkung treten kann, mit einem wenigstens die Komponente(n) vollständig umgebenden Hüllmaterial umgibt, gegebenenfalls die mit dem Hüllmaterial umgebene(n) Komponente(n) in die mindestens eine waschaktive Zubereitung einarbeitet und die wenigstens eine waschaktive Zubereitung mit einer oder mehreren Umfassung(en) teilweise oder vollständig umgibt.

Die Erfindung betrifft weiter ein Waschverfahren, insbesondere ein Waschverfahren in einer Waschmaschine, in dem man eine Waschmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material gemäß der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in einer für einen Waschvorgang geeigneten Vorrichtung, insbesondere in einer Waschmaschine, platziert, ein wäßriges Medium einer für den Waschvorgang geeigneten Temperatur in Kontakt mit der Waschmittel-Portion bringt, wodurch das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) gelöst und die mindestens eine wasch-

aktive Zubereitung in dem wäßrigen Medium für den Waschvorgang gelöst oder suspendiert wird.

Die Erfindung betrifft auch ein Reinigungsverfahren, insbesondere ein Reinigungsverfahren in einer Geschirrspülmaschine, in dem man eine Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer spülaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine spülaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material gemäß der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in einer für einen Reinigungsvorgang geeigneten Vorrichtung, insbesondere in einer Geschirrspülmaschine, plaziert, ein wäßriges Medium einer für den Reinigungsvorgang geeigneten Temperatur in Kontakt mit der Reinigungsmittel-Portion bringt, wodurch das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) gelöst und die mindestens eine spülaktive Zubereitung in dem wäßrigen Medium für den Reinigungsvorgang gelöst oder suspendiert wird.

Unter dem Begriff „Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Wasch- oder Reinigungsvorgang ausreichende Menge eines Waschmittels oder Reinigungsmittels verstanden. Dies kann beispielsweise ein maschineller Wasch- oder Reinigungsvorgang sein, wie er mit handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird unter diesem Begriff jedoch auch ein (beispielsweise im Handwaschbecken oder in einer Schüssel durchgeführter) Handwasch-Gang oder von Hand durchgeführter Geschirrspülgang oder ein sonstiger Vorgang des Waschens oder Reinigens verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen bei maschinellen Wasch- oder Reinigungsvorgängen eingesetzt.

Unter dem Begriff „Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Teilmenge einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion verstanden, die in einer von anderen Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen getrennten Phase in räumlicher Verbindung mit anderen Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion vorliegt und durch geeignete Maßnahmen so zubereitet ist, daß sie getrennt von anderen Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in die Flotte gegeben und gegebenenfalls in ihr gelöst bzw. suspendiert werden kann. Dabei kann

eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion die gleichen Inhaltsstoffe wie eine andere Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion derselben Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten; bevorzugt enthalten jedoch zwei Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion unterschiedliche Inhaltsstoffe, insbesondere unterschiedliche waschaktive Zubereitungen.

Erfindungsgemäß enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen abgemessene Mengen wenigstens einer waschaktiven Zubereitung, üblicherweise abgemessene Mengen mehrerer waschaktiver Zubereitungen. Dabei ist es möglich, daß die Portionen nur waschaktive Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, daß mehrere, üblicherweise mindestens zwei, waschaktive Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen Komponenten der waschaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der waschaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, daß die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepaßt sind, die die Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportionen im Wasch- oder Reinigungsvorgang zu erfüllen haben. Die Teilportionen sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bevorzugt die von gleichen oder verschiedenen wasserlöslichen Materialien umfaßten ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten oder sogar höheren (vierten, fünften usw.) abgemessenen Mengen einer oder mehrerer waschaktiver Zubereitung(en), die zu einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung kombiniert sind.

Unter dem Begriff „waschaktive Zubereitung“ bzw. „reinigungsaktive Zubereitung“ oder „spülaktive Zubereitung“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch- bzw. Reinigungs- oder Spülvorgang relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Waschmittel bzw. Reinigungsmittel oder Spülmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-



Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfüms), ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

Es werden unter dem Begriff „waschaktive Zubereitungen“ bzw. „reinigungsaktive Zubereitung“ oder „spülaktive Zubereitung“ jedoch auch Waschlösungsmittel und Reinigungsmittel verstanden. Beispiele für diese sind optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern oder harten Oberflächen entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel. Auch Wäsche-Behandlungsmittel wie Weichspüler bzw. Geschirrspülmittel-Zusätze wie Klarspüler werden erfindungsgemäß als waschaktive bzw. reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen betrachtet.

Gemäß der Erfindung umfaßt die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion mindestens eine wasch- bzw. reinigungs- oder spülaktive Zubereitung; bevorzugt sind aber mehrere wasch- bzw. reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen enthalten einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie – in dem Fall, daß die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zumindest zum Teil als Formkörper vorliegen – Binde- und Desintegrationshilfsmittel. Diese Stoffklassen werden nachstehend beschrieben.

Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside enthalten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem

Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12-18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10-20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12-16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12-15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14-15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Tenside in Form ihrer Magnesiumsalze eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Tensid(e), enthalten, jeweils bezogen auf die Wasch- und Reinigungsmittel-Portion.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Beschränkungen im Weg. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%

%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel-Portion, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittel-Portion, enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nicht-ionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel  $RO(G)_z$ , in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad  $z$  liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

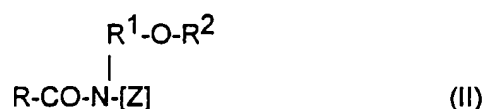
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und

3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, neben anionischen und nichtionischen Tensiden auch kationische Tenside einzusetzen. Ihr Einsatz erfolgt dabei bevorzugt als Waschleistungsbooster, wobei nur kleine Mengen an kationischen Tensiden erforderlich sind. Werden kationische Tenside eingesetzt, so sind sie in den Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3,0 Gew.-% enthalten.

In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen um Waschmittel handelt, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

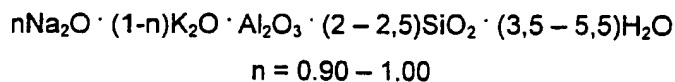
In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen um Reinigungsmittel handelt, insbesondere um Geschirrspülmittel, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist auch bei Reinigungs- bzw. Geschirrspülmitteln nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen können üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzte Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silicate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Grad-einheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

Ein gegebenenfalls eingesetzter feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith des P-Typs wird Zeolith MAP (z.B. Handelsprodukt: Doucil A24 der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel





beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist in Waschmitteln auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säurekomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen von diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandt-

schaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate bevorzugt sein, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B 0 727 448, Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sich auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A 43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C 42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weiter bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A 43 03 320 und DE-A 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten.

Als weitere bevorzugte Buildersubstanzen sind polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A 195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Co-Builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, die durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren erhalten werden können, die 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxygruppen aufweisen, beispielsweise wie beschrieben in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 280 223. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30, bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose ist, welche ein DE von 100 besitzt. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trokenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, die in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren zu ihrer Herstellung sind insbesondere aus den europäischen Patentan-

meldungen EP-A 0 232 202, EP-A 0 427 349, EP-A 0 472 042 und EP-A 0 542 496 sowie aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A 196 00 018. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat sind weitere geeignete Co-Builder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in der Druckschrift US-A 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US-A 4,524,009 und US-A 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 150 930 und in der japanischen Patentanmeldung JP-A 93/339,896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Co-Builder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Co-Builder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Co-Builder-Eigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Co-Builder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH = 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutralreagierenden Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octanatriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate

bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalimetallionen zu bilden, als Co-Builder eingesetzt werden.

Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Builder können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weitere in Wasch- oder Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Siliconöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Ein weiteres häufig verwendetes Bleichmittel ist Natriumpercarbonat.

Natriumpercarbonat kann nach bekannten Verfahren hergestellt und gewünschtenfalls in granularer Form konfektioniert beziehungsweise stabilisiert werden, wie es zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/15423, WO 92/17400, WO 92/17404, WO 93/04159, WO 93/04982, WO 93/20007, WO 94/03553, WO 94/05594, WO 94/14701, WO 94/14702, WO 94/24044, WO 95/02555, WO 95/02672, WO 95/06615, WO 95/15291 oder WO 95/15292 bekannt ist. Bevorzugt setzt man ein mit speziellen Boraten stabilisierend umhülltes Alkalipercarbonat ein, wie es aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 459 625 oder EP 0 487 256 bekannt ist, oder ein mit einer Kombination von Alkalisalzen umhülltes Alkalipercarbonat, wie es aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 623 553 oder EP 0 592 969 bekannt ist. Auch das aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 567 140 bekannte Material kann zum Einsatz kommen; die letztgenannte Druckschrift betrifft teilchenförmiges Natriumpercarbonat, das mit mindestens zwei Substanzen (Borsäure, Borat und/oder Silicat sowie Carbonat, Hydrogencarbonat und/oder Sulfat) umhüllt ist, wobei mindestens eines

der Beschichtungsagenzien als wäßrige Aufschlämmung auf das Percarbonat aufgebracht worden sein muß. Weitere geeignete Materialien, mit denen das Percarbonat zur Stabilisierung umhüllt sein kann sind Carbonsäuren mit einer oder mehreren COOH-Gruppen, Ester dieser Carbonsäuren, Fettsäuren, Alkohole mit einer oder mehreren OH-Gruppen, Ether, Paraffine, Wachse, Polyacrylate und Polyvinylpyrrolidon (PVP) und deren Mischungen. Das auf diese Weise mit einem Hüllmaterial umgebene Percarbonat-Bleichmittel kann eine mit einem Hüllmaterial umgebene wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung sein, die erfindungsgemäß in den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten ist und sowohl mit den anderen Komponenten der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion als auch mit dem/den Material(ien) der Umfassung(en) kompatibel ist.

Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Werden Reinigungs- oder Bleichmittel-Zubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat; (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxy-capronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxyacpronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate; und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure,

Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -Carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protea-

se, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Enzyme werden nach dem Stand der Technik in erster Linie einer Reinigungsmittel-Zubereitung zugesetzt, insbesondere einem Geschirrspülmittel zugesetzt, das für den Hauptspülgang bestimmt ist. Nachteil war dabei, daß das Wirkungsoptimum verwendeter Enzyme die Temperaturwahl beschränkte und auch Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen ist es möglich, Enzyme auch im Vorspülgang zu verwenden und damit den Vorspülgang zusätzlich zum Hauptspülgang für eine Enzymeinwirkung auf Verschmutzungen des Spülguts zu nutzen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist also, der für den Vorspülgang vorgesehenen waschaktiven Zubereitung oder Teilportion einer Reinigungsmittel-Portion Enzyme zuzusetzen und eine derartige Zubereitung dann – weiter bevorzugt – mit einem bereits bei niedriger Temperatur wasserlöslichen Material zu umfassen, um beispielsweise die enzymhaltige Zubereitung vor einem Wirkungsverlust durch Umgebungsbedingungen zu schützen. Die Enzyme sind weiter bevorzugt für den Einsatz unter den Bedingungen des Vorspülgangs, also beispielsweise in kaltem Wasser, optimiert.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen dann sein, wenn die Enzymzubereitungen flüssig vorliegen, wie sie teilweise im Handel angeboten werden, weil dann eine schnelle Wirkung erwartet werden kann, die bereits im (relativ kurzen und in kaltem Wasser durchgeführten) Vorspülgang eintritt. Auch wenn – wie üblich – die Enzyme in fester Form eingesetzt werden und diese mit einer Umfassung aus einem wasserlöslichen Material versehen sind, das bereits in kaltem Wasser löslich ist, können die Enzyme bereits vor dem Hauptwaschgang bzw. Hauptreinigungsgang ihre Wirkung entfalten. Vorteil der Verwendung einer Umfassung aus wasserlöslichem Material, insbesondere aus kaltwasserlöslichem Material ist, daß das Enzym/die Enzyme in



kaltem Wasser nach Auflösen der Umfassung schnell zur Wirkung kommt/kommen. Damit kann deren Wirkungszeit ausgedehnt werden, was dem Wasch- bzw. Spülergebnis zugute kommt.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform noch weitere Additive, wie sie aus dem Stand der Technik als Additive für Wasch- bzw. Reinigungsmittel-Zubereitungen bekannt sind. Diese können entweder einer oder mehreren, im Bedarfsfall auch allen Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt werden oder – wie in der parallel anhängigen Patentanmeldung Nr. 199 29 098.9 mit dem Titel „Wirkstoff-Portionspackung“ beschrieben – in die wasserlöslichen, die waschaktiven Zubereitungen umfassenden Materialien, also beispielsweise in die wasserlöslichen Folien, aber auch in die erfindungsgemäßen Kapseln oder Coatings eingearbeitet werden.

Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß verwendeter Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller. Diese werden als wäßrige Lösung oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Polymerlösung beigegeben, die in die Folie umgewandelt wird, oder werden einer Teil-Portion (waschaktiven Zubereitung) eines Wasch- oder Reinigungsmittels in fester oder flüssiger Form zugesetzt. Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanol-amino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)diphenyls oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind UV-Schutz-Substanzen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die beim Waschprozeß oder bei dem

nachfolgenden Weichspülprozeß in der Waschflotte freigesetzt werden und die sich auf der Faser akkumulativ anhäufen, um dann einen UV-Schutz-Effekt zu erzielen. Geeignet sind die unter der Bezeichnung Tinosorb im Handel befindlichen Produkte der Firma Ciba Specialty Chemicals.

Weitere denkbare und in speziellen Ausführungsformen bevorzugte Additive sind Tenside, die insbesondere die Löslichkeit der wasserlöslichen Folie beeinflussen können, aber auch deren Benetzbarkeit und die Schaumbildung beim Auflösen steuern können, sowie Schauminhibitoren, aber auch Bitterstoffe, die ein versehentliches Verschlucken solcher Verpackungen oder Teile solcher Verpackungen von Kindern verhindern können.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispersierbare Farbstoffe. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produkt-anmutung in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der waschaktiven Zubereitungen und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern haben, um diese nicht anzufärben. Die Farbstoffe sind erfindungsgemäß in den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen von unter 0,01 Gew.-% zugegen.

Eine weitere Klasse von Additiven, die erfindungsgemäß den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt werden kann, sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen bzw. Spülen Co-builder-Eigenschaften zeigen, also zum Beispiel Polyacrylsäuren, auch modifizierte Polyacrylsäuren oder entsprechende Copolymere. Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Polyvinylpyrrolidon und andere Vergrauungsinhibitoren, wie Copolymere von Polyvinylpyrrolidon, Cellulose-Ether und dergleichen. Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kommen als Polymere auch sogenannte Soil Repellents in Frage, wie sie dem Wasch- und Reinigungsmittel-Fachmann bekannt sind und nachfolgend im einzelnen beschrieben werden.

Eine weitere Gruppe von Additiven sind Bleichkatalysatoren, insbesondere Bleichkatalysatoren für maschinelle Geschirrspülmittel oder Waschmittel. Verwendet werden hier Komplexe des Mangans und des Cobalts, insbesondere mit stickstoffhaltigen Liganden.

Eine weitere im Sinne der Erfindung bevorzugte Gruppe von Additiven sind Silberschutzmittel. Es handelt sich hier um eine Vielzahl von meist cyclischen organischen Verbindungen, die ebenfalls dem hier angesprochen Fachmann geläufig sind und dazu beitragen, das Anlaufen von Silber enthaltenden Gegenständen beim Reinigungsprozeß zu verhindern. Spezielle Beispiele können Triazole, Benzotriazole und deren Komplexe mit Metallen wie beispielsweise Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu sein.

Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen auch sog. Soil Repellents enthalten, also Polymere, die auf Fasern oder harte Flächen (beispielsweise auf Porzellan und Glas) aufziehen, die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien bzw. -Abwaschbarkeit von harten Gegenständen positiv beeinflussen und damit einer Wiederanschmutzung gezielt entgegenwirken. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil oder ein harter Gegenstand (Porzellan, Glas) verschmutzt wird, das/der bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxy-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Alle diese Additive werden den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen bis höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, zugesetzt. Wie bereits gesagt, kann der Zusatz auch zu einem Material einer wasserlöslichen Umfassung erfolgen, das die oder eine der waschaktive(n) Zubereitung(en) umfaßt. Um

die Ausgewogenheit der Rezeptur zu erhalten, ist es dem Fachmann daher möglich, das Kunststoffmaterial für die Umfassung entweder in seinem Gewicht zu steigern, um so den Depot-Effekt der gemäß Erfindung erzielt wird, auszunutzen oder aber die genannten Additive zusätzlich zumindest anteilsweise in der restlichen waschaktiven Zubereitung zu halten. Dies ist jedoch weniger bevorzugt.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der technischen Leistung (Weichspülergebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoff-Verbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoff-Verbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether. Zu den Aldehyden zählen z.B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclohexanaldehyd, Hydroxycitronellal, Lileal und Bourgeonal.

Zu den Ketonen zählen die Ionone,  $\alpha$ -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion.

Die Duftstoffe können direkt in die waschaktiven Zubereitungen eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

Die Parfüm- und Duftstoffe können grundsätzlich in jeder der Teil-Portionen (waschaktive Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein. Besonders bevorzugt ist es jedoch, daß sie in einem Waschmittel in einer für den Nachwaschgang oder Weichspülgang vorgesehenen Teil-Waschmittel-Portion bzw. in einem Reinigungsmittel, besonders in einem Geschirrspülmittel, in einer für den Nachspülgang bzw. Klarspülgang vorgesehenen Teil-Reinigungsmittel-Portion, speziell Teil-Spülmittel-Portion, enthalten sind. Sie müssen daher erfindungsgemäß von einem nur bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) des Nachwaschgangs bzw. Nachspülgangs wasserlöslichen, bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) der vorangehenden Waschgänge bzw. Spülgänge wasserunlöslichen Material, insbesondere von einer entsprechenden Folie oder Kapsel umfaßt sein. Erfindungsgemäß ist dies beispielsweise mit einem aus mehreren Kammern bestehenden Beutel aus Folien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit machbar.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel in diese einzuarbeiten. Die Zerfallszeiten von Formkörpern werden infolge der Wechselwirkung der Desintegrationshilfsmittel mit Wasser verkürzt. Im pharmazeutischen Bereich sind Desintegrationshilfsmittel als Tabletzensprengmittel bekannt. Unter "Tabletzensprengmitteln" bzw. "Zerfallsbeschleunigern" werden gemäß Römpf Chemielexikon (9. Auflage, Band 6, Seite 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, Seiten 182 bis 184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten wie Magensaft und für die Freisetzung von Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Desintegrationshilfsmittel, die aufgrund ihrer Wirkung auch als "Sprengmittel" bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen. Dabei kann einerseits das Eigenvo-

lumen vergrößert werden (Quellung); andererseits kann auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel, deren Wirkung in der Freisetzung von Gas (hier: CO<sub>2</sub>) besteht, sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können.

Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationshilfsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörper ein solches Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50000 bis 500000. Als Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Vernetzungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt werden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulose-Derivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulose-Derivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%,

besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulose-Derivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorge-mischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogramulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie in der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder cogramulierter Cellulose-sprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationshilfsmittel liegen zumeist oberhalb 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600  $\mu\text{m}$  und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200  $\mu\text{m}$ . Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30 % der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70 %) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5  $\mu\text{m}$  aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200  $\mu\text{m}$  kompaktierbar sind.

Gemäß der Erfindung enthält die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion eine oder mehrere Umfassung(en) aus einem oder mehreren wasserlöslichen Polymer-Material(ien), die die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umfaßt. Dabei besteht die Möglichkeit, daß die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion eine Umfas-

sung aus einem oder mehreren wasserlöslichen Polymer-Material(ien) enthält oder daß mehrere Umfassungen enthalten sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist das Vorhandensein einer Umfassung bevorzugt, was Vorteile bei der Materialwahl und auch im Hinblick auf das Erfordernis bringt, daß sich das wasserlösliche Polymermaterial rückstandsfrei in der Wasch- oder Reinigungsflotte lösen muß. Die Umfassung(en) kann/können aus einem einzigen wasserlöslichen Polymer-Material oder kann/können aus mehreren verschiedenen Polymer-Materialien gebildet sein. Im Hinblick auf die vorliegende Aufgabenstellung kann erfindungsgemäß die Verwendung mehrerer verschiedenen Polymer-Materialien besonders bevorzugt sein, worauf nachfolgend besonders eingegangen wird.

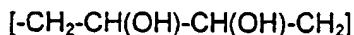
Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt die Umfassung ein wasserlösliches Polymer-Material. Noch mehr bevorzugt ist die Umfassung ein flächiges Kunststoffteil, noch weiter bevorzugt eine Kunststoffverpackung. Bevorzugt sind hier Kunststoffkapseln oder -flaschen und insbesondere Verpackungen in Form einer wasserlöslichen Polymer-Folie. Unter den Kunststoff-Folienverpackungen sind wiederum geklebte und/oder gesiegelte Kunststoff-Folienverpackungen bevorzugt. Mit besonderem Vorteil ist die Umfassung eine mit einem wasserlöslichen Kleber geklebte wasserlösliche Polymer-Folie.

Derartige Folien sind im Prinzip aus dem Stand der Technik bekannt und entstammen beispielsweise der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, wasserlösliche Polyacrylate, wasserlösliche Polyurethane, Poly-ethylenoxid, Gelatine, Cellulose und Mischungen hieraus.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse,



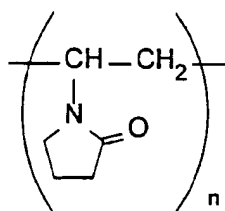
technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten. Letztere werden mitunter auch als „acetalisierte“ PVAL bezeichnet.

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 2500 (entsprechend Molmassen von ca. 10000 bis 100000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade ab etwa 70 Mol-%. Beispielsweise haben sie Hydrolysegrade von 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung „SOLUBLON®“ von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

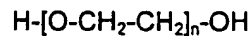
Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP, bezeichnet, lassen sich durch die allgemeine Formel



beschreiben.

PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200–5000000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden  $n$  von ca. 5 bis  $> 100000$ . Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15000 bis  $> 250000$  g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung auch portionierte Wasch- und Reinigungsmittel-Zusammensetzungen, deren Beutel aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (Molmasse ca. 50000 bis 150000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (Molmasse ca. 300000 bis 2000000), daneben sind noch

geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1500 bis 12000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Beutel im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50000 bis 500000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umfassungen aus wasserlöslicher Folie bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250000 Dalton und insbesondere zwischen 10000 und 100000 Dalton. Die wasserlösliche Folie, die die Umfassung bildet, weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 2 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 5 bis 75  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 10 bis 50  $\mu\text{m}$ , auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüstungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgeputzt. Je nach Stabilität bzw. Verarbeitbarkeit der einzusetzenden Additive können für speziell funktionalisierte Folien einzelne der hier dargestellten Verfahren besonders bevorzugt sein.

Das wasserlösliche Polymer-Material kann ganz besonders dann, wenn es ein Polyvinylalkohol- (PVAL-) Material gemäß der vorstehend angegebenen Spezifikation ist, mit einer oder mehreren Komponente(n) der mindestens einen waschaktiven oder spülaktiven Zubereitung in Wechselwirkung treten. Häufig sind Wechselwirkungen mit mehreren Komponenten der mindestens einen waschaktiven oder spülaktiven Zubereitung zu erwarten. So sind Wechselwirkungen beispielsweise von Boraten einerseits und Parfümölen andererseits, deren Komponenten Aldehyd-Gruppen oder Keto-Gruppen enthalten, zu erwarten. Weiter sind Wechselwirkungen des Materials der Umfassung mit starken Alkalien oder mit Säuren als Komponenten der waschaktiven oder spülaktiven Zubereitungen denkbar. Die Wechselwirkung kann in einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens eine chemische Wechselwirkung sein, wie sie beispielsweise zwischen den OH-Gruppen der PVAL-Moleküle und den Boraten, halogenierten Verbindungen, Verbindungen mit Aldehyd-Gruppen oder Keto-Gruppen, starken Alkalien und Säuren stattfinden kann. Weiter bevorzugt ist es erfindungsgemäß, wenn die Wechselwirkung eine Wechselwirkung derart ist, daß dadurch die Aktivität der Komponente(n) der waschaktiven oder spülaktiven Zubereitung(en) beeinträchtigt wird. In einer alternativen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Wechselwirkung derart,

daß die Integrität des wasserlöslichen Polymer-Materials der Umfassung(en) beeinflusst wird. Es ist auch eine Kombination beider Arten der Beeinflussung möglich.

Es entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion das Hüllmaterial nur die eine oder mehreren Komponente(n) umgibt, mit der/denen das wasserlösliche Polymer-Material in Wechselwirkung treten kann, nicht jedoch (eine) andere Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung(en). Damit wird/werden in vorteilhafter Weise nur die Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung(en) vor dem nachteiligen direkten Kontakt mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung geschützt, deren Aktivität durch eine beispielsweise chemische Wechselwirkung beeinträchtigt werden könnte oder die die Integrität des wasserlöslichen Polymer-Materials der Umfassung(en) beispielsweise durch eine chemische Reaktion beeinträchtigen könnten. Aus Sicht der Menge an einzusetzendem Material für die Umhüllung ist diese Ausführungsform am vorteilhaftesten, weil nur die Partikel mit einem Hüllmaterial umgeben werden, deren Kontakt mit dem wasserlöslichen Polymer-Material zu nachteiligen Beeinflussungen führt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung beispielsweise als Bleichmittel ein Alkalimetallpercarbonat wie beispielsweise Natriumpercarbonat umfassen, das mit speziellen Boraten stabilisierend umhüllt ist, und/oder ein mit einer Kombination von Alkalimetallsalzen umhülltes Alkalimetallpercarbonat und/oder ein mit mindestens zwei Substanzen aus der Gruppe Borsäure, Borat und/oder Silicat sowie Carbonat, Hydrogencarbonat und/oder Sulfat umhülltes Natriumpercarbonat, wobei dieses besonders bevorzugt hergestellt wurde durch Aufbringen wenigstens eines der vorgenannten Beschichtungsreagenzien in Form einer wäßrigen Aufschlämmung auf das Percarbonat.

In gleicher Weise kann es jedoch erfindungsgemäß bevorzugt sein, daß das Hüllmaterial zumindest die gesamte(n) waschaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en) umgibt, die eine oder mehrere Komponente(n) enthält/enthalten, mit der/denen das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) in Wechselwirkung treten kann. Dabei ist es in weiter bevorzugter Weise möglich, daß das Hüllmaterial entweder die einzelnen Partikel der (eine) solche Komponente(n) umfassenden waschaktiven Zubereitung(en) umgibt und damit vor einem direkten Kontakt mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der

Umfassung(en) schützt. Ein Beispiel für eine solche Ausführungsform besteht beispielsweise in pulverförmig vorliegenden waschaktiven Zubereitungen, in denen die einzelnen Partikel nicht in fester räumlicher Anordnung zueinander vorliegen und daher die Möglichkeit besteht, daß jedes einzelne Teilchen der waschaktiven Zubereitung in Kontakt mit dem Polymer-Material der Umfassung treten kann.

Alternativ dazu kann es ebenfalls einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entsprechen, daß das Hüllmaterial die waschaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en), die eine oder mehrere Komponente(n) enthalten, mit der/denen das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung in Wechselwirkung treten kann, insgesamt umgibt. Diese Ausführungsform ist insbesondere dann bevorzugt, wenn die Komponente(n) der wasch- oder spülaktiven Zubereitung(en) entweder flüssig vorliegen oder zu Formkörpern wie beispielsweise Granulaten, Perlen, Tabletten, Ringen usw. aggregiert und gegebenenfalls auch verpreßt werden. Derartige Formkörper enthalten dann die mit dem wasserlöslichen Polymer-Material möglicherweise in Wechselwirkung tretenden Komponente(n) nur in einem Teilbereich ihres Gesamtvolumens und benötigen daher eine die Wechselwirkung unterbindende Umhüllung nur auf ihrer Außenseite, was ebenfalls zu einer Einsparung an aufgebrachttem Hüllmaterial beiträgt.

Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen bereitzustellen, in denen das erfindungsgemäße Hüllmaterial, das die Komponente(n) der wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung(en) umgibt, um das Material der Umfassung vor einer nachteiligen Wechselwirkung mit dieser/diesen zu schützen, eine Komponente oder mehrere Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en) ist/sind. Mit anderen Worten: Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen, die beispielsweise in Form von Formkörpern beliebiger Ausgestaltung vorliegen können, in denen eine oder mehrere Komponente(n), die mit dem wasserlöslichen Polymer-Material in Wechselwirkung treten kann/können, so vorliegt/vorliegen, daß sie in einem Bereich des Formkörpers angeordnet ist/sind, wo sie mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung nicht in Kontakt kommen. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die potentiell eine Wechselwirkung eingehenden Komponenten von einer anderen, mit letzteren verträglichen und mit dem Polymer-Material der Umfassung verträglichen Komponente zu einem mindestens zwei Schichten aufweisenden Formkörper verarbeitet wer-

den, beispielsweise einem „Kern-Schale-Formkörper“. Eine alternative Möglichkeit besteht darin, in einem Formkörper unterschiedliche Schichten oder Segmente vorzusehen, wobei Schichten oder Segmente, die die kritischen, d. h. mit dem Polymer-Material in Wechselwirkung tretenden Komponenten enthalten, von solchen Schichten oder Segmenten umgeben sind, die keine Wechselwirkung mit dem wasserlöslichen Polymer-Material eingehen und daher die kritischen Komponenten vor einer unerwünschten Wechselwirkung schützen.

Eine im Rahmen der letztgenannten Ausführungsform besonders bevorzugte Variante kann erfindungsgemäß darin bestehen, daß Formkörper, die einzelne Schichten und/oder Segmente aufweisen, die eine oder mehrere Komponente(n) wasch- oder reinigungsaktiver Zubereitungen enthalten, die mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung in Wechselwirkung treten kann/ können, zum Teil mit einem Überzug oder Coating versehen sind, der/das Auftreten einer Wechselwirkung verhindern kann oder zumindest dazu beitragen kann. Mit einem derartigen Überzug wird jedenfalls eine Wechselwirkung zuverlässig vermieden oder so gemindert, daß sie praktisch nicht in Erscheinung tritt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist gerichtet auf Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen, in deren wasch- bzw. spülaktiven Zubereitungen die Komponente(n), mit der/denen das wasserlösliche Polymer-Material in Wechselwirkung treten kann, gewählt ist/sind aus einer oder mehreren Komponenten aus der Gruppe Duftstoffe, Bleichmittel, Alkalien und Säuren. Die genannten Substanzen weisen gerade einen solchen chemischen Aufbau auf, daß ihre funktionellen Gruppen mit funktionellen Gruppen des Materials bzw. der Materialien der Umfassung(en), wie beispielsweise mit den OH-Gruppen und gegebenenfalls auch den Acetat-Gruppen der PVAL-Polymere der Umfassungen, reagieren. Als besonders relevant im Hinblick auf die mögliche chemische Reaktion mit dem Umfassungs-Material aus beispielsweise PVAL sind Parfümöle, Borate, halogenierte Verbindungen, Aldehyd- und Keto-Gruppen enthaltende Verbindungen, alkalische Verbindungen und Säuren zu nennen, wie sie oben im Zusammenhang mit den in den waschaktiven oder spülaktiven Zubereitungen enthaltenden Komponenten bereits beschrieben wurden.

Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten mit Vorteil das die Komponente(n) der wenigstens einen waschaktiven Zubereitungen einschließende Hüllmaterial in Form von Coatings, in Form einer Verkapselung oder in Form einer Folienumhüllung, sofern das Hüllmaterial nicht – wie oben dargelegt – eine Komponente einer waschaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung ist. Folienumhüllungen bestehen vorzugsweise aus einem Material, das wasserlöslich ist, jedoch mit den umhüllten Substanzen keine nachteilige Wechselwirkung eingeht. Gleiches betrifft Hüllmaterialien in Form von Kapseln. Letztere bestehen aus einem Material, das mit dem zu umhüllenden Material verträglich ist, sich jedoch in der wäßrigen Phase rückstandsfrei löst und dabei den umhüllten Inhalt in die wäßrige Phase freisetzt. Gelatine kann als bevorzugtes Material derartiger Kapseln genannt werden.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß jedoch Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen, in denen die eine oder mehreren Komponente(n) der wenigstens einen wasch- oder spülaktiven Zubereitung oder auch die waschaktive Zubereitung selbst, die diese Komponente(n) enthält, mit einem Coating umgeben ist. Dies kann – wie gesagt – ein Coating als Sperrschicht um jedes einzelne Teilchen oder ein Coating als Sperrschicht über einer solche Teilchen enthaltenden Wasch- oder Reinigungsmittel-Teilportion sein. Derartige Coatings können eine Vielzahl von Substanzen umfassen und eine Reihe von Ausführungsformen annehmen, die nachfolgend im einzelnen beschrieben werden. Besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen umfassen als Hüllmaterial ein Material, das gewählt ist aus einem oder mehreren der Materialien PVAL und dessen Mischungen mit Glycerin, Alkylenglykol(en) und deren Polymeren und/oder nicht-ionischen Tensiden, Stärke und deren Derivate (bevorzugt Dextrine), Polyalkylenglykole, Mischungen von Polyalkylenglykolen mit Wachsen, (bevorzugt nichtionische) Tenside, Mischungen von (bevorzugt nichtionischen) Tensiden und Polyalkylenglykolen, Mischungen von (bevorzugt nichtionischen) Tensiden, Polyalkylenglykolen und weiteren langkettigen Fettderivaten (z.B. Fettalkoholen), Polyacrylate und Polyacrylate umfassende Copolymere, PVP, Polyvinylacetat, Fettsäuren, Alkohole, Diöle, Ester, Ether, Dicarbonsäuren, Paraffine und Wachse und deren Mischungen.

So kann/können in einer einfachen und daher bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen die Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung(en), mit der/denen das wasserlösliche Polymer-Material der Umfas-



sungen in Wechselwirkung treten kann, vollständig von einer oder mehreren anderen Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung(en) vollständig umgeben bzw. "gecoatet" sein. Dies kann beispielsweise in Form von Formkörpern wie Tabletten, Ringen, Briketts usw. vorliegenden Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen der Fall sein. Die nicht mit den wasserlöslichen Polymer-Umfassungen verträglichen Komponenten der waschaktiven Zubereitungen werden so vollständig vor einem Kontakt mit dem Polymer-Material der Umfassung abgeschirmt, und die schädliche Wechselwirkung tritt nicht ein. Beispiele sind Wasch- oder Reinigungsmittel-Tabletten, in denen ein Perborat-Bleichmittel in eine mit Perborat verträgliche Komponente einer waschaktiven Zubereitung eingepreßt ist und so einen Teilbereich bzw. ein Teilvolumen der Tablette bildet, in dem Perborat nicht mit einer Umfassung, beispielsweise einer Umfassung der Tablette aus PVAL, in Kontakt kommt. Gegebenenfalls kann natürlich ein solcher Teilbereich einer Tablette (oder auch die gesamte Tablette) zusätzlich von einem vor Kontakt mit der Umfassung aus PVAL schützenden Coating gemäß der nachfolgenden Beschreibung umgeben sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen liegen bestimmte Komponenten der waschaktiven Zubereitungen wie beispielsweise Parfümöle, die regelmäßig Aldehyd- oder Keto-Gruppen enthalten, in verkapselter Form vor, in der die Parfümöl-Tröpfchen von einer Verkapselung aus Stärkederivaten umhüllt sind. Derartige verkapselte hydrophobe Flüssigkeiten als Komponenten von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind in der Druckschrift DE 19858807 offenbart. Die Kapsel besteht beispielsweise – ohne daß dies als Beschränkung zu verstehen ist – aus Kohlenhydraten und/oder deren Derivaten und gegebenenfalls anorganischen Salzen. Besonders bevorzugt sind beispielsweise hydrophobisierte Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärke zugänglich sind, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung "Dextrine" verstanden werden. Bei dem im Zusammenhang mit den Parfümölen und deren Verkapselung für Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen eingesetzten Dextrin handelt es sich vorzugsweise um ein Dextrin gemäß der obigen Beschreibung von Dextrinen, wie sie auch als organische Co-Builder erfindungsgemäß verwendet werden. Die genannten Dextrine können auch in bekannter Weise hydrophobierend modifiziert vorliegen. Anorganische Salze, wie sie gegebenenfalls zusammen mit den Dextrinen für die Verkapselung verwendet werden können, können beispielsweise Alkalimetallhalogenide wie beispielsweise Alkalimetall-

chloride, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallsulfate, Alkalimetallsilicate und Kieselsäuren sowie deren Mischungen sein.

Ein derartiges Verkapselungsprodukt wird vorzugsweise durch ein Sprühtrocknungsverfahren hergestellt. Dabei geht man so vor, daß man das Dextrin oder die Kombination aus Dextrin und anorganischem Salz in Wasser aufschlämmt bzw. dispergiert, anschließend das zu verkapselnde Parfümöhl dazugibt und es durch intensives Rühren in sehr feine Tröpfchen dispergiert. Mittlere Tropfengrößen im Bereich von 10 µm sind dabei bevorzugt. Im Anschluß daran wird die so erhaltene flüssige viskose Mischung mit Hilfe einer für diesen Zweck brauchbaren, dem Fachmann bekannten Vorrichtung, beispielsweise mittels eines Sprühturms, sprühgetrocknet. Gewünschtenfalls kann das beim Sprühtrocknen erhaltene Produkt anschließend weiter getrocknet werden, beispielsweise mittels eines Wirbelschichttrockners. Alternativ ist auch eine Kombination beider Trocknungsverfahren, wie sie unter der Bezeichnung "MSD-Prozeß" bekannt geworden ist (R. A. Youngs; "Spray Drying Encapsulation – Today's View", Food, Januar 1986). In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das anorganische Salz nicht oder nicht in seiner gesamten Menge über die zu versprühende wäßrige Dispersion in das Verkapselungsprodukt eingearbeitet, sondern durch Abpudern neben der Sprühverkapselung.

Eine weitere Möglichkeit, mit der verhindert werden kann, daß Duftstoffe, wie sie in Parfümölen enthalten sind, in direkten Kontakt mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung kommen und durch eine chemische Wechselwirkung die Umfassung in nachteiliger Weise verändern, ist die Einarbeitung der Duftstoffe in sog. "Duftperlen", wie sie in der Druckschrift DE 19746780 beschrieben sind. Parfümöle werden in eine im wesentlichen wasserfreie Vormischung aus Trägerstoff(en) und gegebenenfalls Hilfsstoff(en) eingearbeitet, und die die Parfümöle enthaltende Mischung wird dann granuliert oder preßagglomeriert. Diese sog. Matrix-Verkapselung erfolgt bevorzugt mit einer im wesentlichen wasserfreien Mischung aus 5 bis 25 Gew.-% eines Parfümöls, 65 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Trägerstoffe und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe. Die Trägerstoffe haben die Aufgabe, die (zumeist) flüssigen Komponenten des Parfümöls aufzunehmen, ohne daß die entstehenden Teilchen miteinander verkleben. Erst durch die Einwirkung der Mischwerkzeuge bei der Granulation oder sogar höherer Scherkräfte bei der Preßagglomeration wird – gegebenenfalls auch durch den Zu-

satz des/der Hilfsstoffe(s) – ein homogen plastifiziertes Gemisch erhalten, in dem das Parfümöl fein verteilt in den Träger eingearbeitet ist. Bevorzugte Trägerstoffe sind ausgewählt aus der Gruppe Tenside, Tensidcompounds, Disaccharide, Polysaccharide, Silicate, Zeolithe, Carbonate, Sulfate und Citrate. Ein oder mehrere Trägerstoffe werden in Mengen von 65 bis 95 Gew.-% eingesetzt, vorzugsweise in Mengen von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der entstehenden Formkörper.

Als tensidische Träger können sämtliche bei Temperaturen bis zu 40 °C festen Tenside bzw. Tensidcompounds eingesetzt werden. Unter dem Begriff "Tensidcompounds" wird dabei eine tensidhaltige Zubereitung verstanden, die neben üblichen Trägermaterialien und Hilfsstoffen mindestens 20 Gew.-% eines anionischen, nichtionischen oder kationischen Tensids enthält, bezogen auf das Tensidcompound. Die in Tensidcompounds üblichen Trägerstoffe können dabei vorzugsweise identisch mit den vorgenannten Trägerstoffen sein, die erfindungsgemäß verwendet werden. Darüber hinaus können jedoch auch andere Trägerstoffe in den Tensidcompounds enthalten sein.

Die Trägerstoffe für die sog. Matrixverkapselung von Parfümölen sind neben den Tensiden, wie sie oben als Komponenten der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen genannt wurden und auch die Funktion des Trägers übernehmen, auch Di- und Polysaccharide geeignet. Es können als solche von Saccharose und Maltose über Oligosaccharide bis hin zu den "klassischen" Polysacchariden wie Cellulose und Stärke sowie deren Derivaten eine breite Palette an Stoffen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt in dieser Gruppe von Verbindungen sind die Stärken und deren Derivate. Auch die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Trägerstoffe wie Silicate und Zeolithe sind im Rahmen dieser Ausführungsform der Erfindung als Träger geeignet. Für Details der Verbindungen aus diesen Stoffklassen kann auf die obigen Ausführungen zu Silicaten und Zeolithen als Buildern in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwiesen werden.

Gegebenenfalls kann das Vorgemisch Hilfsstoffe enthalten, die den Zusammenhalt der Trägeteilchen, die mit dem Parfüm vermischt wurden, verbessern, die Plastifizierung des Vorgemischs unter den Verfahrensbedingungen der Granulation oder Preßagglomeration erleichtern und bei der Auflösung der Duftstoff-Formkörper desintegrationsfördernde Eigenschaften entfalten. Geeignete Hilfsstoffe sind beispielsweise erfindungsge-

mäß solche aus der Gruppe der Polyethylenglykole, der Fettalkoholalkoxylate und der Fettsäurealkoxylate. Besonders bevorzugte Vertreter von Verbindungen der genannten Stoffgruppen können die Verbindungen sein, die oben im Zusammenhang mit weiteren Komponenten der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen genannt wurden. Gleiches trifft zu für die Duftstoffe, die einer Matrixverkapselung unterworfen und so vor einem die Umfassung schädigenden Kontakt mit dem wasserlöslichen Polymer-Material geschützt werden.

In einer weiteren vorteilhaften und damit bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen werden eine oder mehrere mit den wasserlöslichen Polymer-Materialien der Umfassungen potentiell in Wechselwirkung tretende Komponente(n) der wasch- oder spülaktiven Zubereitungen mit einem Coating versehen, das eine Sperrschicht zwischen der/den Komponente(n) und dem Material der Umfassung bildet. Derartige Komponenten, die ein Coating als Sperrschicht zwischen der Aktivsubstanz und dem Polymer-Material der Umfassung tragen, können auch die durch Matrix-Verkapselung gewonnenen sogenannten "Duftperlen" gemäß der Druckschrift DE 19746780 oder die durch Sprühverkapselung hergestellten Parfümöle der Druckschrift DE 19858807 sein.

Eine Vielzahl von Materialien ist für solche Coatings geeignet, solange sie aus (bevorzugt wäßrigen) Lösungen oder aus der Schmelze applizierbar sind. Im Fall der Applikation aus einer Lösung erfolgt ein Auftrag der Coating-Lösung durch Eintauchen, Bestreichen oder Besprühen und anschließendes Verdampfen des/der Lösungsmittel(s). Im Fall der Applikation aus der Schmelze wird das Coating-Material, das bevorzugterweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 30 bis 200°C hat, weiter bevorzugt von 35 bis 150°C, am meisten bevorzugt von 40 bis 100°C, oberhalb seines Schmelzpunktes mit der zu umhüllenden Komponente in Kontakt gebracht und anschließend durch Senken der Temperatur auf einen Wert unterhalb des Schmelzpunktes verfestigt. Unter dem Schmelzpunkt wird erfindungsgemäß die Temperatur verstanden, bei der bei Erwärmen 100 % des Stoffes in flüssiger Form vorliegen. Bevorzugt sind die Materialien der Coatings wasserlöslich. Weiter bevorzugt sind die Coating-Materialien gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Fettsäuren, alkoxylierten Fettsäureestern, alkoxylierten Fettsäureamiden und/oder alkoxylierten Hydroxyfettsäureestern.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen waschaktive Komponenten, die mit einem Coating aus Polyalkylenglykolen vor einem direkten Kontakt der Komponente(n) mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung geschützt werden. Für Coatings geeignete Polyalkylenglykole, die Additionsprodukte von einem oder mehreren Alkylenoxid(en), vorzugsweise von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an vornehmlich aliphatische Alkohole (Fettalkohole) mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen sind, weiter bevorzugt an Fettalkohole – gegebenenfalls in Mischung – aus nativen Quellen, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome in der Alkylkette aufweisen, enthalten etwa 1 bis 100 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) pro Mol Fettalkohol, weiter bevorzugt 3 bis 25 Mol EO und/oder PO pro Mol Fettalkohol, noch mehr bevorzugt 5 bis 10 Mol EO und/oder PO pro Mol Fettalkohol. Zu den genannten Alkoholen zählen insbesondere Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol sowie ein- bis dreifach ungesättigte Alkohole vergleichbarer Kettenlänge. Es kommen weiter bevorzugt auch mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppen oder mit  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylethergruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole als Coating-Material in Frage.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitungen waschaktive Komponenten, die mit einem Coating aus einem alkoxylierten Fettsäurederivat umhüllt sind. Bevorzugt sind auch hier Alkoxylate von Fettsäuren aus nativen Quellen und von deren Derivaten, gegebenenfalls in Mischungen, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome in der Alkylkette aufweisen und mit etwa 1 bis 100 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) pro Mol Fettsäure bzw. deren Derivat, weiter bevorzugt 3 bis 25 Mol EO und/oder PO pro Mol Fettsäure bzw. deren Derivat, noch mehr bevorzugt 5 bis 10 Mol EO und/oder PO pro Mol Fettsäure bzw. deren Derivat, alkoxyliert sind. Besonders bevorzugt sind Ethoxylate der genannten Fettsäure(derivate), insbesondere solche Ethoxylate, die eine enge Homologenverteilung aufweisen (NRE = narrow range ethoxylates), wie sie gemäß dem Verfahren der Druckschrift EP-A 0 339 426 oder gemäß der Druckschrift WO 90/13533 erhalten werden. Die Fettsäure-Derivate können beispielsweise Fettsäureester, Fettsäureamide und Hydroxyfettsäuren sein.

Weitere Komponenten, die in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen für ein Coating der waschaktiven Komponente(n) geeignet sind, die mit dem

wasserlöslichen Polymer-Material in Wechselwirkung treten können sind weitere wasserlösliche Polymere wie Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylate/Polymethacrylate bzw. Polyacrylate/Polymethacrylate umfassende copolymere, mehr oder weniger in Wasser lösliche organische Verbindungen wie ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Fettsäuren, Dicarbonsäuren, Fettsäureester, Paraffine, Wachse sowie Mischungen der genannten Substanzen.

Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen, in denen wenigstens eine Komponente, mit der das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung in Wechselwirkung treten kann, in Mischung mit anderen Komponenten einer waschaktiven Zubereitung vorliegt und die Mischung von dem Hüllmaterial vollständig umgeben ist. Der Vorteil dieser Ausführungsform besteht darin, daß derartige Mischungen einfach aus den sie bildenden Komponenten hergestellt und entweder vor der Herstellung der Mischung oder danach im Rahmen herkömmlicher, technisch ausgereifter Verfahren mit einer Umhüllung versehen werden können. Besonders bevorzugt können solche Mischungen der wenigstens einen, mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung nicht kompatiblen Komponente mit einer oder mehreren anderen waschaktiven oder spülaktiven Zubereitung(en) vorliegen in Form eines von dem Hüllmaterial umgebenen Granulats, eines von dem Hüllmaterial zusammengehaltenen und umgebenen Formkörpers oder eines von dem Hüllmaterial umgebenen Preßkörpers. Noch weiter bevorzugt können die Formkörper oder Preßkörper von dem Hüllmaterial umgebene Tabletten sein, die die Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en) umfassen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material, worin man wenigstens eine oder mehrere Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en), mit denen das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) in Wechselwirkung treten kann, mit einem wenigstens die Komponente(n) vollständig umgebenden Hüllmaterial umgibt, gegebenenfalls die mit dem Hüllmaterial umgebene(n) Komponente(n) in die mindestens eine waschaktive Zubereitung einarbeitet und die wenigstens eine waschaktive Zubereitung mit einer oder mehreren Umfassung(en) teilweise oder vollständig umgibt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine oder können mehrere Komponenten(n) der mindestens einen waschaktiven Zubereitung, von solcher Art sein, daß sie mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung in Wechselwirkung treten können. Die relevante(n) Komponente(n) oder waschaktive Zubereitungen, die solche relevanten Komponenten enthalten, werden einzeln oder gemeinsam mit einem Umhüllungsmaterial umgeben. Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden pulverförmige Komponenten einer oder mehrerer waschaktiver Zubereitungen, wie sie beispielsweise bei Sprühtrocknungsverfahren, Extrusionsverfahren, Granulationsverfahren, Kompaktierungsverfahren, insbesondere Walzenkompaktierungsverfahren, oder Mahlverfahren erhalten werden, während der Schritte der Formgebung oder danach mit der Umhüllung versehen. Der Schritt der Aufbringung des Umhüllungsmaterials kann auf jedem an sich bekannten Weg erfolgen. Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß Formkörper durch bekannte Formgebungsverfahren hergestellt werden und die entstandenen Produkte, beispielsweise Tabletten in besonders bevorzugten Ausführungsformen, ganz oder teilweise mit einer Umhüllung eines eine Sperrschicht bildenden Materials umhüllt werden. Wenn in Fällen von Formkörpern wie Tabletten nur einzelne Teilbereiche bzw. Teilportionen des Formkörpers bzw. der Tablette mindestens eine Komponente enthalten, die in Wechselwirkung mit dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung treten könnte, wird nur in diesen Teilbereichen bzw. für diese Teilportionen eine Umhüllung, insbesondere ein Coating, benötigt. Dies führt dazu, daß nur dieser Teilbereich bzw. diese Teilportion eine Umhüllung benötigt und der Rest des Formkörpers ohne Umhüllung bleiben könnte (jedoch nicht bleiben muß).

Der Schritt der Applikation des Materials der Umhüllung kann auf an sich bekannte Weise erfolgen. Besonders bevorzugte Verfahrensweisen sind das Aufsprühen oder das Gießen einer vorzugsweise wäßrigen Lösung oder einer Schmelze des bzw. der Umhüllungsmaterials/-materialien auf die Partikel oder Formkörper und das Eintauchen der Partikel bzw. Formkörper in eine vorzugsweise wäßrige Lösung oder in eine Schmelze des bzw. der Umhüllungsmaterials/-materialien. Je nach zu umhüllender Komponente, Material der Umhüllung und Technik der Aufbringung der Umhüllung bildet sich ein die zu umhüllende Komponente vollständig umgebendes Coating durch Verdampfen des/der Lösungsmittel(s), Aufnahme des/der Lösungsmittel(s) durch die zu umhüllende Kompo-

nente, Kristallisation aus der Lösung oder Schmelze, Polymerisation und Ausfallen aus der Lösung, Verfestigung durch Abkühlen unter den Schmelzpunkt usw..

Die Erfindung betrifft auch ein Waschverfahren, insbesondere Waschverfahren in einer Waschmaschine, in dem man eine Waschmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material gemäß der obigen detaillierten Beschreibung in einer für einen Waschvorgang geeigneten Vorrichtung, insbesondere in einer Waschmaschine, platziert, ein wäßriges Medium einer für den Waschvorgang geeigneten Temperatur in Kontakt mit der Waschmittel-Portion bringt, wodurch das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) gelöst und die mindestens eine waschaktive Zubereitung in dem wäßrigen Medium für den Waschvorgang gelöst oder suspendiert wird.

Die Erfindung betrifft auch ein Reinigungsverfahren, insbesondere Reinigungsverfahren in einer Geschirrspülmaschine, in dem man eine Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer spülaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine spülaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material gemäß der vorstehenden detaillierten Beschreibung in einer für einen Reinigungsvorgang geeigneten Vorrichtung, insbesondere in einer Geschirrspülmaschine, platziert, ein wäßriges Medium einer für den Reinigungsvorgang geeigneten Temperatur in Kontakt mit der Reinigungsmittel-Portion bringt, wodurch das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) gelöst und die mindestens eine spülaktive Zubereitung in dem wäßrigen Medium für den Reinigungsvorgang gelöst oder suspendiert wird.



### **P a t e n t a n s p r ü c h e**

1. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material, das mit einer oder mehreren Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung(en) in Wechselwirkung treten kann, worin die Komponente(n) von einem diese vollständig einschließenden Hüllmaterial umgeben ist/sind, das sowohl mit der/den Komponente(n) als auch mit dem Polymer-Material der Umfassung kompatibel ist.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1, worin das Hüllmaterial nur die eine oder mehreren Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung umgibt, mit der/denen das wasserlösliche Polymer-Material in Wechselwirkung treten kann, nicht jedoch (eine) andere Komponente(n) der waschaktiven Zubereitung(en).
3. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, umfassend als Bleichmittel ein Alkalimetallpercarbonat, bevorzugt Natriumpercarbonat, das mit speziellen Boraten stabilisierend umhüllt ist, und/oder ein mit einer Kombination von Alkalimetallsalzen umhülltes Alkalimetallpercarbonat und/oder ein mit mindestens zwei Substanzen aus der Gruppe Borsäure, Borat und/oder Silicat sowie Carbonat, Hydrogencarbonat und/oder Sulfat umhülltes Natriumpercarbonat, wobei dieses besonders bevorzugt hergestellt wurde durch Aufbringen wenigstens eines der vorgenannten Beschichtungsreagenzien in Form einer wäßrigen Aufschlämmung auf das Percarbonat.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1, worin das Hüllmaterial zumindest die gesamte(n) waschaktive(n) Zubereitung(en) umgibt, die eine oder mehrere Komponente(n) enthält/enthalten, mit der/denen das wasserlösliche Polymer-Material in Wechselwirkung treten kann.

5. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1 oder Anspruch 4, worin das Hüllmaterial, das die Komponente(n) der wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung(en) umgibt, um das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung vor einer nachteiligen Wechselwirkung mit dieser/diesen zu schützen, eine Komponente oder mehrere Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en) ist/sind.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Wechselwirkung zwischen dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung(en) und der einen/den mehreren Komponenten eine chemische Wechselwirkung ist, bevorzugt eine die Aktivität der Komponente(n) und/oder die Integrität des wasserlöslichen Polymer-Materials der Umfassung(en) beeinflussende Wechselwirkung.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die Komponente(n), mit denen das wasserlösliche Polymer-Material in Wechselwirkung treten kann, gewählt ist/sind aus einer oder mehreren Komponente(n) aus der Gruppe Duftstoffe, Bleichmittel, Alkalien und Säuren, bevorzugt aus der Gruppe Parfümöle, Borate, halogenierte Verbindungen, Aldehyd-Gruppen oder Keto-Gruppen enthaltende Verbindungen, alkalische Verbindungen und Säuren.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das die Komponente(n) einschließende Hüllmaterial gewählt ist aus der Gruppe Coating, Verkapselung und Folienumhüllung, bevorzugt Coating.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 7, worin das Hüllmaterial gewählt ist aus einem oder mehreren der Materialien PVAL und dessen Mischungen mit Glycerin, Alkylenglykol(en) und deren Polymeren und/oder nicht-ionischen Tensiden, Stärke und deren Derivate (bevorzugt Dextrine), Polyalkylenglykole, Mischungen von Polyalkylenglykolen mit Wachsen, (bevorzugt nichtionische) Tenside, Mischungen von (bevorzugt nichtionischen) Tensiden und Polyalkylenglykolen, Mischungen von (bevorzugt nichtionischen) Tensiden, Polyalkylenglykolen und weiteren langkettigen Fettderivaten (z.B. Fettalkoholen), Polyacrylate und Polyacrylate umfassende Copolymere, PVP, Polyvinylacetat, Fettsäuren, Alkohole, Diöle, Ester, Ether, Dicarbonsäuren, Paraffine und Wachse und deren Mischungen.

10. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend vorzugsweise flüssige Parfümöle in mit gegebenenfalls hydrophobierten Dextrinen verkapselter Form.
11. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend vorzugsweise flüssige Parfümöle in mit einem oder mehreren Trägerstoff(en) aus der Gruppe Tenside, Tensidcompounds, Disaccharide, Polysaccharide, Silicate, Zeolithe, Carbonate, Sulfate und Citrate und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Hilfsstoff(en) aus der Gruppe Polyethylenglykole, Fettalkoholalkoxylate und Fettsäurealkoxylate matrixverkapselter Form.
12. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 10 oder 11, worin die sprühverkapselten oder matrixverkapselten Parfümöle ein zusätzliches wasserlösliches Coating aufweisen.
13. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin wenigstens eine Komponente, mit der das wasserlösliche Polymermaterial in Wechselwirkung treten kann, in Mischung mit anderen Bestandteilen einer waschaktiven Zubereitung in Mischung vorliegt und die Mischung von dem Hüllmaterial teilweise oder vollständig umgeben ist.
14. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 13, worin die Mischung der wenigstens einen Komponente mit einem oder mehreren anderen waschaktiven Zubereitungen in Form eines von dem Hüllmaterial umgebenen Granulats, eines von dem Hüllmaterial umgebenen Preßkörpers, bevorzugt einer von dem Hüllmaterial umgebenen Tablette, oder eines von dem Hüllmaterial zusammengehaltenen und umgebenen Formkörpers vorliegt.
15. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, worin die Umfassung aus einem wasserlöslichen Polymermaterial gewählt ist aus der Gruppe Folien, Kapseln und Coatings.

16. Verfahren zur Herstellung einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material, worin man wenigstens eine oder mehrere Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en), mit denen das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) in Wechselwirkung treten kann, mit einem wenigstens die Komponente(n) vollständig umgebenden Hüllmaterial umgibt, gegebenenfalls die mit dem Hüllmaterial umgebene(n) Komponente(n) in die mindestens eine waschaktive Zubereitung einarbeitet und die wenigstens eine waschaktive Zubereitung mit einer oder mehreren Umfassung(en) teilweise oder vollständig umgibt.
17. Waschverfahren, insbesondere Waschverfahren in einer Waschmaschine, in dem man eine Waschmittel-Portion mit mindestens einer waschaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine waschaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 in einer für einen Waschvorgang geeigneten Vorrichtung, insbesondere in einer Waschmaschine, platziert, ein wäßriges Medium einer für den Waschvorgang geeigneten Temperatur in Kontakt mit der Waschmittel-Portion bringt, wodurch das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) gelöst und die mindestens eine waschaktive Zubereitung in dem wäßrigen Medium für den Waschvorgang gelöst oder suspendiert wird.

18. Reinigungsverfahren, insbesondere Reinigungsverfahren in einer Geschirrspülmaschine, in dem man eine Reinigungsmittel-Portion mit mindestens einer spülaktiven Zubereitung und einer oder mehreren, die mindestens eine spülaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebenden Umfassung(en) aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer-Material gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 in einer für einen Reinigungsvorgang geeigneten Vorrichtung, insbesondere in einer Geschirrspülmaschine, platziert, ein wäßriges Medium einer für den Reinigungsvorgang geeigneten Temperatur in Kontakt mit der Reinigungsmittel-Portion bringt, wodurch das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) gelöst und die mindestens eine spülaktive Zubereitung in dem wäßrigen Medium für den Reinigungsvorgang gelöst oder suspendiert wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11627

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/04 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 676 777 A (PILLSBURY CO.) 24 December 1963 (1963-12-24) claims; example 1 ---	1-9, 15-17
X	WO 92 01037 A (ECOLAB INC) 23 January 1992 (1992-01-23) cited in the application page 15, line 33 -page 18, line 37; claims; examples figures ---	1-6
X	US 3 186 869 A (J. FRIEDMAN) 1 June 1965 (1965-06-01) column 2, line 13 -column 4, line 32; claims --- -/--	1, 2, 4-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2001

Date of mailing of the international search report

28/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11627

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 04656 A (KAO CORP ) 3 March 1994 (1994-03-03) claims 1,16 ----	1,3,9, 16,17
A	US 4 973 416 A (KENNEDY SHAUN P) 27 November 1990 (1990-11-27) column 3, line 14 - line 37; claims ----	1,3,9, 16,17
A	DE 195 21 140 A (WEBER RUDOLF DIPL ING) 12 December 1996 (1996-12-12) the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 676777	A	NONE	
WO 9201037	A	23-01-1992	
		AT 133992 T	15-02-1996
		AU 646063 B	03-02-1994
		AU 8209191 A	04-02-1992
		CA 2085985 A,C	04-01-1992
		DE 69117061 D	21-03-1996
		DE 69117061 T	19-09-1996
		DK 537256 T	11-03-1996
		EP 0537256 A	21-04-1993
		JP 2980678 B	22-11-1999
		JP 6501276 T	10-02-1994
		MX 9100076 A	28-02-1992
		NZ 238385 A	26-05-1993
		US 5384364 A	24-01-1995
US 3186869	A	01-06-1965	
		GB 954602 A	
		US 3322674 A	30-05-1967
WO 9404656	A	03-03-1994	
		EP 0656054 A	07-06-1995
		JP 6116598 A	26-04-1994
US 4973416	A	27-11-1990	
		JP 2155999 A	15-06-1990
DE 19521140	A	12-12-1996	
		NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11627

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/04 C11D17/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA 676 777 A (PILLSBURY CO.) 24. Dezember 1963 (1963-12-24) Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-9, 15-17
X	WO 92 01037 A (ECOLAB INC) 23. Januar 1992 (1992-01-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 15, Zeile 33 -Seite 18, Zeile 37; Ansprüche; Beispiele Abbildungen ---	1-6
X	US 3 186 869 A (J. FRIEDMAN) 1. Juni 1965 (1965-06-01) Spalte 2, Zeile 13 -Spalte 4, Zeile 32; Ansprüche --- -/--	1, 2, 4-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 04656 A (KAO CORP ) 3. März 1994 (1994-03-03) Ansprüche 1,16 ---	1,3,9, 16,17
A	US 4 973 416 A (KENNEDY SHAUN P) 27. November 1990 (1990-11-27) Spalte 3, Zeile 14 - Zeile 37; Ansprüche ---	1,3,9, 16,17
A	DE 195 21 140 A (WEBER RUDOLF DIPL ING) 12. Dezember 1996 (1996-12-12) das ganze Dokument -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11627

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CA 676777	A	KEINE	
WO 9201037	A	23-01-1992	
		AT 133992 T	15-02-1996
		AU 646063 B	03-02-1994
		AU 8209191 A	04-02-1992
		CA 2085985 A,C	04-01-1992
		DE 69117061 D	21-03-1996
		DE 69117061 T	19-09-1996
		DK 537256 T	11-03-1996
		EP 0537256 A	21-04-1993
		JP 2980678 B	22-11-1999
		JP 6501276 T	10-02-1994
		MX 9100076 A	28-02-1992
		NZ 238385 A	26-05-1993
		US 5384364 A	24-01-1995
US 3186869	A	01-06-1965	
		GB 954602 A	
		US 3322674 A	30-05-1967
WO 9404656	A	03-03-1994	
		EP 0656054 A	07-06-1995
		JP 6116598 A	26-04-1994
US 4973416	A	27-11-1990	
		JP 2155999 A	15-06-1990
DE 19521140	A	12-12-1996	
		KEINE	